

日本国 特許 (JP) ⑩ 特許出願公開
公開 特許公報 (A) 平2-184864

① Int. Cl.⁸
G 03 G 9/087
9/13

特許記号 庁内整理番号

② 公開 平成2年(1990)7月19日

7144-2頁 G 03 G 9/08 321
7144-2頁 9/12 321

審査請求 未請求 請求項の枚数 2 (全8頁)

④ 発明の名称 静電写真用現像剤

⑤ 特 願 平1-5586

⑥ 出 願 平1(1989)1月12日

発 明 者	津 布 子	一 男	東京都大田区中馬込1丁目3番6号	株式会社リコー内
発 明 者	倉 本	信 一	東京都大田区中馬込1丁目3番6号	株式会社リコー内
⑦ 発 明 者	梅 村	和 彦	東京都大田区中馬込1丁目3番6号	株式会社リコー内
⑦ 発 明 者	高 橋	俊 彦	東京都大田区中馬込1丁目3番6号	株式会社リコー内
⑦ 発 明 者	植 松	ひ で み	東京都大田区中馬込1丁目3番6号	株式会社リコー内
⑧ 出 願 人	株式会社リコー			東京都大田区中馬込1丁目3番6号
⑨ 代 理 人	弁理士 佐田 守 雄			外1名

明 細 書

1. 発明の名称

静電写真用現像剤

2. 特許請求の範囲

1. 少なくともシクロペンタジエン系重合体を含有していることを特徴とする静電写真用現像剤。

2. 前記シクロペンタジエン系重合体が、ジカルボキシジアルキルトリシクロ〔5.2.1.0^{1,4}〕デカン、ジカルボキシジアルキルジメチルトリシクロ〔5.2.1.0^{1,4}〕デカンあるいはジカルボキシジアリルペンタシクロ〔5.5.1.1^{1,4}.0^{2,5}.0^{3,6}〕ペンタデカンの重合体又はこれらのモノマーと他のモノマーとの共重合体であることを特徴とする静電写真用現像剤。

3. 発明の詳細な説明

〔技術分野〕

本発明は静電写真用現像剤における乾式及び湿式トナーに関し、詳しくは画像濃度、解像力、

操作性(コピーの定着性)などを向上し、高写字やオフセットの生じない改良された一成分法又は二成分系静電写真用現像剤に関する。

〔従来技術〕

静電写真用現像剤としてポリエチレンワックスを結着剤としこれにカーボンブラック、フタロシアニンブルー等の有機又は無機顔料を分散してなるトナーは知られている。しかし、ポリエチレンワックスを含有したトナー粒子は画像濃度を向上させる効果は有しているが、複写機における複写工程で画像つぶれを生じさせ解像力が悪くなるという欠点をもっている。もっとも、ポリエチレンワックスの代りに酸化型ポリエチレンワックスを用いる(特開昭54-97157号公報)ことによってシャープネス、解像力の低下を防止する試みもなされているが、この場合には画像濃度が上がらないなどの不都合がみられるようになる。また、湿式トナーには低分子量ポリレフィンが一般に用いられているが、このような低分子量ポリオレフィンが加熱時の

用感度が低いことから、有機銀剤やカーボンブラックと混練して着色剤を調製する時ニード等、分散機でよく分散できないといった不都合があり、その故コピーの画像感度が上がらないといった欠陥がみられている。更に、メルトインデックス値が高いためコピーの定着工程で画像部が溶融しやすくシャープネスが不足したり、定着時にコピー用紙(普通紙等)の繊維にそってトナーが加齢され、ろうそくのように流れ出す現象が往々にみられ、高写り(コピーの高画よりコピーがみえる現象)が生じたりするので解像力に欠け画質コピーをした場合画質、表面のコピーが画質に劣るだけでなく、コピー画像部を画しゴムで磨くとコピーが剥える等定着性が悪い。定着ローラにトナーが附着しやすいなどの欠点をも持ち併せている。

上記のポリエチレンワックス、酸化型ポリエチレンワックス、低分子量ポリオレフィンの他にも、ポリスチレン系、アクリル系、エポキシ系、ポリエステル系、ゴム系など多くの樹脂類

いろいろ検討した結果、トナー用樹脂としてシクロペンタジエン系重合体を画れば効果もたらされることを認めた。即ち、シクロペンタジエン系重合体は有機銀剤や無機銀剤をよく分散することがつきとめられ、この樹脂(シクロペンタジエン系重合体)は原料と高温で混練し着色剤を調製してもよいし、この樹脂と原料とが分散液中に分散される手法をとることもできる。

本発明の樹脂はコピーの画像感度、解像力、定着性がよく、高写り、オフセットが発生しにくくなるが、これはシクロペンタジエン系重合体が原料粒子をよく分散しているためと考えられる。また、シクロペンタジエン系モノマーはアクリル系を分子内に多く持っており、ポリマラジカル反応も容易である。そのため、常外感度定着用トナーにもなりうると思われる。

以下に本発明をさらに詳細に説明すると、本発明の樹脂は樹脂(樹脂)であっても、乾式樹脂剤であってもかまわない。乾式樹脂剤

(ゴム系を含む)がトナー用樹脂剤として使用されているが、いずれも利点があると同時に大なり小なり画質と同様な欠点を有しているが、実用である。

(目的)

本発明の第1の目的は上記のごとき従来の欠点を解消し、良質の複写物が得られる電子写真用樹脂剤を提供するものである。本発明の第2の目的は乾式及び湿式複写法の両方に使用可能な樹脂トナーを提供するものである。

本発明の第3の目的は熱定着、常外感度定着などにも利用できる樹脂トナーを提供するものである。

(構成)

本発明に係る電子写真用樹脂剤は、少なくともシクロペンタジエン系重合体を含有していることを特徴としている。

ちなみに、本発明者らは電子写真法における画像、写像力、定着性などの特性を向上させ、高写り、オフセットなどを防止するために

は一成分系、二成分系のいずれかは問われない。樹脂剤を調製するには原料1重量部に対しシクロペンタジエン系重合体(樹脂)0.1~20重量部または1~10重量部を分散液(例えば担体液と同様のものが望ましい)10~100重量部とともにボールミル、ケディミル、アメライター等の分散機で分散し湿式樹脂トナーとし、これを担体液で希釈すればよい。湿式トナー製造時には必要に応じて熱可塑性樹脂や極性樹脂剤が添加されてよい。また、乾式トナーをつくるには、着色剤1重量部に対し本発明に係るシクロペンタジエン系樹脂0.1~20重量部を熱ローラで混練後粉砕しトナー粒子とすればよい。この乾式トナー成分中には必要に応じてスチレン-アクリル系共重合樹脂、ロジン変性樹脂、酸化ケイ素などを、更には極性樹脂剤等を混合使用することができる。

発明に係るシクロペンタジエン系重合体具体例としては、ジカルボシジアルトリシクロ(5,2,1,0^{1,4})デカン、ジカルボ

キシジアリルジメチルトリシクロ(5,2,1,0⁺)デカン、ジカルボキシジアリルペンタシクロ(6,5,1,1⁺0⁺0⁺)ペンタデカンなどホモポリマー、又は、これらモノマーに他の共重合可能なモノマーを共重合させたコポリマーがあげられる。ここでの「他の共重合可能なモノマー」の代表的のものとしては、スチレン、ビニルトルエン、メチルメタクリレート、メタクリル酸、ステアリルメタクリレート、ジビニルベンゼン、2-エチルヘキシルメタクリレート、ジメチルアミノエチルメタクリレートなどが例示できる。これら重合体(共重合体を含む)は、一般のラジカル重合開始剤によって重合(共重合を含む)させることによって得ることができる。なお、前記共重合体の場合には、ジシクロペンタデカン等とそのモノマーとの割合は50~90/10~50好ましくは60~80/20~40(重量比)くらいが適当である。

ここで、シクロペンタジエン系重合体の幾つかの製造例(重合例)を示せば次のとおりである。

にイソブチルメタクリレート30重量部、スチレン50重量部、アクリル酸3重量部及びヒューバールパーオキシベンゾエート3重量部を加え、加熱しながらニーダー内で重合開始し共重合体をつくった。重合率は85%、A.Vは5.4であった。

重合例4
ジカルボキシジアリルトリシクロ(5,2,1,0⁺)デカンの代りにジカルボキシジアリルジメチルトリシクロ(5,2,1,0⁺)デカンを用いた以外は前記重合例1と同様にして重合体を得た。重合率は82%、A.Vは5.5であった。

重合例5
ジカルボキシジアリルトリシクロ(5,2,1,0⁺)デカンの代りにジカルボキシジアリルペンタシクロ(6,5,1,1⁺0⁺0⁺)ペンタデカンを用いた以外は前記重合例2と同様にして共重合体を得た。重合率は84%、A.Vは10.5であった。

重合例6
ジカルボキシジアリルペンタシクロ(6,5,

る。

重合例1

ジカルボキシジアリルトリシクロ(5,2,1,0⁺)デカン200重量部にイソオクタン200重量部及び過酸化ベンゾイル5重量部を四つ口フラスコにとり、100℃で6時間反応させた。反応物をメタノールに沈降させ乾燥し重合体を得た。重合率は86%、A.Vは10.9であった。

重合例2

ジカルボキシジアリルトリシクロ(5,2,1,0⁺)デカン150重量部、イソオクタン200重量部、ラウリルメタクリレート100重量部、メタクリル酸15重量部、ジビニルベンゼン5重量部及びアゾビスイソブチロニトリル10重量部を四つ口フラスコにとり、80℃で5時間反応させた。反応物をメタノールで精製し共重合体を得た。重合率は90%、A.Vは8.6であった。

重合例3

前記重合例1で得られた樹脂(共重合体)100重量部を加圧ニーダー(120℃)にとり、これ

1,1⁺0⁺0⁺)ペンタデカン100重量部、ステアリルメタクリレート100重量部、グリシジルメタクリレート10重量部、メタクリル酸5重量部、過酸化ベンゾイル5重量部及びイソオクタン200重量部を四つ口フラスコに仕込み80℃で6時間反応させ、更に、ピリジン0.2gを加え、60℃で20時間エステル化させて共重合体を得た。重合率は89%、A.Vは5.2であった。

本発明トナー粒子はこのような原料粒子をよく分散しうるポリマー等で被覆されていることから現像特性、転写特性にすぐれ、従って、画像濃度が高く、解像力の向上がみられる。加えて、本発明に係る樹脂はその分子内に反応性の二重結合を残すことができることから、紫外線の吸収剤等の併用で紫外線硬化適用トナーの製造用になりうるものである。

ところで、発明者らはさらに検討を進めた結果、トナー構成成分として更にフミン酸、フミン酸塩及び/又はフミン酸誘導体を含有させ

れば一層望ましいトナーが得られることを得た。即ち、これらフミン酸等シクロペンタジエン系樹脂とともにトナー(固式トナー、軟式トナー)に添加されていると、他樹脂と相溶性や、加熱乾燥時の耐熱強度が高いことなどから原料それ自体の分散は勿論のこと、得られた着色剤の分散及び他の樹脂とのブレンドも一層容易となることをも確かめた。

このフミン酸等をシクロペンタジエン系樹脂と併用したことによる別の利点は、例えばカーボンブラック、フタロシアニンブルー等の無機又は有機顔料を前記特定のオレフィン系樹脂以外の樹脂と混練し、分散することによって得られる着色剤をトナーとして、高絶縁性で低誘電率の無機酸中に均一分散してなる従来の現象液との対比から一層明らかである。従来のこの種の着色剤は、有機又は無機顔料が強い二次高電圧を起しているため、ボールミル、アトライター、ミロールミル等でビシクル中へ分散しても容易に一次粒子迄には分散できない。これに

対して、本発明では着色剤にそのような不都合は認められない。

本発明で使用する顔(カーボンブラック、有機顔料等)には次のようなものを例示することができる。

カーボンブラックとしては、ファーンズブラック、アセチレンブラック、チャネルブラックなどいずれも使用でき、市販品としてプリンテックスR、スペシャルブラック15、スペシャルブラック4、スペシャルブラック4-B(以上デグサ社製)、三菱844、830、MA-11、MA-100(以上三菱カーボン社製)、ラーベン30、ラーベン40、コンダクテックスSC(以上コロンビアカーボン社製)、リーガル800、400、660、(以上キャボット社製)が知られている。また、シリカ、酸化チタン、磁性材料(四三酸化鉄など)等も使用できる。

有機顔料としては、フタロシアニンブルー、フタロシアニングリーン、スカイブルー、ローダミンレーキ、マラカイトグリーンレーキ、メ

チルバイオレットレーキ、ビーコックブルーレーキ、ナフトールグリーンB、ナフトールグリーンX、ナフトールイエローS、リゾールファーストイエロー2R、パーマネントレッド4R、ブリリアントファーストスカーレット、ハンザイエロー、ベンジジンイエロー、リゾールレッド、レーキレッドC、レーキレッドD、ブリリアントカーミン6B、パーマネントレッドF5R、ピグメントスカーレット、マダマビルド-10Bなどがあげられる。

本発明においては、本発明の目的を達成しない範囲で、シクロペンタジエン系樹脂の一部を例えば天然樹脂変性石炭樹脂、天然樹脂変性マレイン酸樹脂、ダンマル、コーパル、シェラック、ガムロジン、硬化ロジン、エステルガム、グリセリン、エステル変性マレイン酸樹脂、ステレン-ブタジエン共重合体、ポリオレフィンやポリオレフィンとの共重合体(これらは一般に分子量5000以下程度でメルトインデックス値が1000以上のものである)、ワックスなどに一

部代替させる(一部代替を混合して使用する)ことは可能である。

ここで、一部代替が可能なシクロペンタジエン系樹脂以外の上記樹脂(ワックス類を含む)の市販品を例示すれば下記のごときものがあげられる。

メーカー	商品名	軟化点(℃)
ユニオンカーバイド(米)	DYNI	102
	DYNP	102
	DYNH	102
	DYNJ	102
	DYNK	102
モンサント(米)	ORLIZON405	116
モンサント(米)	705	116
	50	126
フィリップス(米)	WARLEX1005	92
デュポン(米)	ALATHON 3	103
	10	96
	12	84

	14	80
	16	93
デュポン(米)	20	88
	22	84
	25	96
アライドケミカル(米)	ACポリエチレン1702	85
	• 617,617A	102
	• 6,8A	117
	• 430	60
	• 405	96
	• 401	102
	• 540	108
	• 580	108
三菱レーヨン	BR-50	100
三菱レーヨン	BR-80	105
	BR-90	85
	BR-95	80
	BR-101	50
	BR-102	20
	BR-107	50

日本ガス化学	ニカノールHP-70	70~80
	HP-100	105~125
日本ガス化学	HP-120	125~145
	A-70	70~90
	A-100	110~130
	A-120	120~140
コダック	エポレンH-14	105
	エポレンE-15	96
三洋化成	サンワックス131-P	108
	• 151-P	107
	• 161-P	111
	• 165-P	107
	• 171-P	105
	• E-200	95
三洋化成	サンワックスE-300	98
	ビスコール330-P	152
	• 550-P	150
	• 660-P	145

フミン酸等(フミン酸、フミン酸塩及び/又はフミン酸誘導体)について説明すれば次のとお

りである。フミン酸等は石炭化度の低い泥炭、重炭などの若年炭層に含まれているアルカリ可溶性の不定形高分子有機酸である。このフミン酸等は天然物と人工物(ニトロフミン酸を含む)とに大別され、本発明ではいずれも使用可能である。フミン酸等の工業製品は、分子量分布の違ひによりCH型、CHA型及びCHN型があり、また、それぞれ酸型のものあるいは例えばNa、NH₄等による塩型があり、いずれも使用可能である。

フミン酸、フミン酸塩及びフミン酸誘導体は顔料によく吸着するため、既述のとおり、顔料を一次粒子近似まで微細化分散させることや分散安定性の向上(長期保存)に一層有利である。

本発明の静電写真用現像剤(トナー粒子)は、顔料が少なくともジシクロペンタジエン系樹脂で被覆された形態を示しているが、より望ましいは、この着色剤が(a)顔料とジシクロペンタジエン系樹脂とを用いてフラッシング法により製造されたもの、又は(b)顔料とジシクロペンタ

ジエン系樹脂とフミン酸、フミン酸塩及び/又はフミン酸誘導体とを用いてフラッシング法により製造されたものである。

これらフラッシング法によった着色剤は、以上の原料(顔料、ジシクロペンタジエン系樹脂、フミン酸等)を使用し次のようにして製造される。即ち、フミン酸等を加えない顔料含水液を樹脂(ジシクロペンタジエン系樹脂)溶液とともにフラッシャーと呼ばれるニーダー中でよく混合するか、顔料含水液にフミン酸等を顔料含水液の0.1~30重量%混合し、更に樹脂溶液(ジシクロペンタジエン系樹脂溶液)を加えニーダー中でよく混合する。これにより顔料の固りに存在する水がジシクロペンタジエン系樹脂溶液によって置換される。これをニーダーより水を捨て、ジシクロペンタジエン系樹脂溶液中に顔料が分散されたものを乾燥して溶剤を除去して塊りを得る。次に、この塊りを粉砕することにより着色剤の粉末が得られる。この着色剤は顔料が1次粒子の状態でジシクロペンタジ

エン系樹脂によって被覆されて、電子写真用トナーとして有用であるばかりでなく、印刷インキ、塗料などにも有用である。

担体膜としては、高絶縁性（電気抵抗 $10^{10}\Omega\cdot\text{cm}$ 以上）、低誘電（誘電率3以下）の石油系脂肪族炭化水素、 n -ヘキサン、リグロイン、 n -ヘプタン、 n -ペンタン、イソドデカン、イソオクタンなどの他に、それらのハロゲン誘導体例えば四塩化炭素、パークロルエチレンなどがあげられる。前記の石油系脂肪族炭化水素の市販品にはエキソン社製のアイソパー-E、アイソパー-Q、アイソパー-L、アイソパー-H、アイソパー-K、ナフサル8、ソルベッソ100などがある。これらは単独で又は組合わせて使用される。

なお、カーボンブラック等を水中に分散し、次に樹脂溶液と共に混練してカーボンブラックをとりまく水を樹脂溶液により置換せしめた後、水及び溶剤を除去することによって着色剤を製造するフラッシング法は従来より知られている。

低分子量ポリオレフィンなどを混練し顔料粒子を被覆する方法などが検討あるいは開示されている（特開昭59-102253号公報）。しかし、上記（イ）の方法により得られた着色剤は担体液中での分散性がいまだ十分でないといった欠点がある。また、上記（ロ）の方法により得られた着色剤は他の樹脂とのブレンドが必ずしも十分とはいえず、従って接着性に若干劣る欠点がある。

次に着色剤の製造例及び本発明の適用例を示す。なお、製造例等は以下の方法に限定されるものではない。

着色剤の製造例1

水	500g
カーボンブラック (ブリンテックスQ)	150g
フミン酸	10g

からなる混合物をフラッシャーでよく混練した後、更に前記混合例1の樹脂600g、トルエン500gをフラッシャーに添加して混練した。続いて加熱し、減圧して水分と溶剤を除去し

ところであるが、そうしたフラッシング法でも、カーボンブラック等が親水性でないため水によく分散せず微粒化出来ないなどの理由から一次粒子迄に分散しにくいものであった。従って、ジシクロペンタジエン系樹脂を使用しない従来のフラッシング法により製造された着色剤を電子写真トナー粒子とし、電子写真用液体現像剤に使用した場合、担体液中での分散性が十分でないため、高濃度で附着力及び定着性の優れた画像を形成することが困難であった。

もっとも、かかるフラッシング法を採用した着色剤の製造法を改良するものとして（イ）カーボンブラックなどの顔料を水中に分散する陰アニオン、ノニオン又はカチオン界面活性剤や高分子合成ポリマー分散剤等を添加する方法、（ロ）フミン酸、フミン酸塩及び／又はフミン酸誘導体を用いてカーボンブラックなどの顔料を分散し、更に低分子量ポリエチレンや天然樹脂、樹脂、ダンマル、コーパル、シエラック、ゴム、スチレン-ブタジエン共重合体、

厚分1.0%の着色剤の塊りを得た。これをストーンミルで粉砕して200~400 μm の粉末とした。

着色剤の製造例2~7

製造例1と同様の操作でそれぞれ原料だけを表1に示すものにかえて製造例2~5の着色剤粉末を製造し、フラッシング法によらないで単に混合しただけで製造例6及び7の着色剤粉末を製造した。

（以下余白）

表 - 1

製造例	原料	ジクロロベンタ リエン系重合体	フミン酸等	着色剤
2	リ - ガル 400	重合例2のもの	ニトロフミン酸	エチレン214 アイソパー-H 50g 600g
3	四三酸 化 炭	重合例3のもの	—	ベンゾイルパーオキサイド 10g
4	セ - ガル A	重合例4のもの	—	BR-85 セ - ヘキサン 50g 500g
5	アルカリブアル -	重合例5のもの	—	ジビニルペンゼン ジ-1-ブチルパーオキサイド 15g
6	MA-11	重合例6のもの	—	BR-102 トルエン 50g 600g
7	フタロニリンブアル -	重合例7のもの	—	アイソパー-H

表 - 2

製造例	原料	ジクロロベンタリエン系重合体	フミン酸等	その他
8	アルカリブアル -	重合例1のもの	—	トルエン
9	スタロンアニンブアル -	重合例2のもの	—	—
10	コンダクチックス8C	重合例3のもの	フミン酸NH ₄ 塩	ロヘキサン
11	四三酸 化 炭	重合例4のもの	ニトロフミン酸	—
12	スペシャルブラック	重合例5のもの	ニトロフミン酸	アイソパー-H
13	ラ - ベン 1250	重合例6のもの	フミン酸NH ₄ 塩	—
14	セ - ガル A	重合例1のもの	フミン酸NH ₄ 塩	アイソパー-H
15	リ - ガル 400	重合例2のもの ジ-1-ブチルパーオキ サイド 20g	フミン酸NH ₄ 塩	アイソパー-H

着色剤 製造例8~15

製造例1と同様 調 でそれぞれ順 だけを
表-2に示すも にかえて2~8μm 着色剤
調剤を製造した。

(以下空白)

実施例1~7

前記製造例1~7で得られた各々の着色剤粉
末20gをラウリルメタクリレート-アクリル酸
共重合樹脂(重合モル比90:10)50gとともに
アイソパー-G100gに添加し、ボールミルで72
時間撹拌して顔料トナーとした後、これの50g
を2gのアイソパー-Hに分散させて液体発色剤
を調製した。

これら7種の液体発色剤を用いて市販の電子
写真複写機(リコー社製リコピー-DT-1200)
でコピーに供したところ後記の表-3に示すよ
うな結果が得られた。

実施例8~14

前記着色剤の製造例1~7における着色剤の
塊りを粒径10~15μmに乾式粉砕分級し、これ
らを乾式トナーとした。

これら7種の乾式トナーを用いて市販の電子
写真複写機(リコー社製リコピー-FT6040)で
コピーに供したところ表-3に示すような結果
が得られた。

実施例18

実施例1の着色剤に2-エチルアントラキノ
ン0.3gを加えて、紫外線照射装置(UV-1003、
三菱レイヨン社製)で120/610で定着させた。
このものの評価を併せて表-3に示した。

(以下空白)

実施例	ID	解像力	定着性	高写り
1	1.42	9.0	85%	0.09
2	1.46	8.3	84%	0.09
3	1.38	8.0	82%	0.09
4	1.41	8.3	86%	0.10
5	1.38	7.0	80%	0.13
6	1.33	7.0	80%	0.18
7	1.41	7.0	86%	0.15
8	1.40	7.0	81%	0.13
9	1.40	6.3	86%	0.07
10	1.32	7.0	86%	0.07
11	1.32	5.6	80%	0.06
12	1.39	6.3	92%	0.06
13	1.40	6.3	80%	0.06
14	1.30	8.0	80%	0.06
15	1.44	9.6	94%	0.05

() 高写り：コピー画面よりの反射率(画像部)
が大きいほど高写りが大きい。

実施例16~24

前記実施例8~15で得られた着色剤粉末を実
施例1~15と同様にして実施例に供したところ、
ほぼ同じような結果が得られた。

(効 果)

本発明方法により製造された乾式又は湿式ト
ナーは、上記のように、画像濃度が高く、解像
力もよく、更に良好な定着性能を有している。
また、原料として特にカーボンブラックを用い
た場合には黒色度が一層高められるが、これは
本発明に係るジシクロペンタジエン系重合体
(樹脂)にカーボンブラックが良好に分散されて
おり、あるいはブラックリング着色剤において
カーボンブラックが本発明に係る樹脂によく分
散されていることを示すものと考えられる。

特許出願人 株式会社 リ コ ー

代理人 弁護士 佐田 守 雄 外

